Der spektrographische Nachweis von Quecksilber und Arsen im Harn

von

Eberhard von Roesgen

aus Montabaur/Westerwald

1969.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538102_0076

Aus dem Institut für Gerichtliche Medizin und Kriminalistik
der Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Weinig

Der spektrographische Nachweis von Quecksilber und Arsen im Harn.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität
zu
Erlangen - Nürnberg

vorgelegt von
Eberhard von Roesgen
aus Montabaur / Westerwald

Erlangen 1964

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Dekan: Professor Dr. G. Theissing
Referent: Professor Dr. Dr. E. Weinig

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1964

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	5
B. Quecksilbernachweis im Harn	7
I. Literaturübersicht zum Quecksilbernachweis im Harn	7
1. Methoden zur Quecksilberbestimmung im Harn	7
2. Physiologische Quecksilberwerte im Urin	8
3. Quecksilberaufnahme durch Amalgam-Füllungen (Urin-Werte)	9
4. Therapeutische Quecksilberaufnahme	9
5. Urin-Werte bei Quecksilber-Vergiftung	11
6. Quecksilber-Ausscheidung im Urin bei der Behandlung einer Quecksilber-Vergiftung	14
II. Eigene Versuche zur spektrographischen Quecksilberbestimmung im Harn	15
1. Allgemeines	15
2. Methode nach BARDACH (1835) zur Anreicherung	15
3. Reagentien zur Extraktion des Quecksilbers	16
4. Versuche mit Dithizon	17
a. Extraktionsversuche aus salzsauren Testlösungen	17
b. Extraktionsversuche aus alkalischen Testlösungen	17
c. Extraktionsversuche aus schwefelsauren und salpetersauren Testlösungen nach Neutralisation	18
d. Ergebnis der Versuche mit Dithizon	19
5. Versuche mit DÄ-DDTC	19
a. Bereitung der DÄ-DDTC-Lösung	19
b. Extraktionsversuche aus salzsauren Testlösungen	19
c. Extraktionsversuche aus schwefelsauren und salpetersauren Testlösungen nach Neutralisation	20
d. Ergebnis der Versuche mit DÄ-DDTC	20
6. Spektrographische Bestimmung nach vorheriger Anreicherung nach BARDACH	21
7. Praktische Anwendung des Verfahrens auf einen foren-	21

Seite

sischen Fall

C. Arsennachweis im Harn 23

I. Literaturübersicht zum Arsennachweis im Harn 23

1. Methoden zur Arsenbestimmung in biologischem Material 23
2. Physiologische Arsen-Werte im Urin 24
3. Therapeutische Arsen-Aufnahme 25
4. Urin-Werte bei Arsen-Vergiftung 26
5. Arsenausscheidung im Urin bei der Behandlung einer Arsen-Vergiftung 28

II. Eigene Versuche zur spektrographischen Arsenbestimmung im Harn 29

1. Allgemeines 29
2. Extraktionsversuche aus salzsauren Testlösungen mit dem Extraktionsmittel Diäthylammonium-diäthyldithiocarbamidat (DÄ-DDTC). 29
3. Extraktionsversuche aus schwefelsauren und salpetersauren Testlösungen nach Neutralisation. 30
4. Versuche mit der Testfleckenmethode nach P. SEIFERT (1952) 31
5. Ergebnisse der Versuche mit Arsen 32

D. Zusammenfassung 33

E. Literaturverzeichnis 35

Der spektrographische Nachweis von Quecksilber und Arsen im Harn.

A. Einleitung.

Vergiftungen mit Quecksilber und Arsen sind für den Gerichtsmediziner weiterhin von Bedeutung. Wenn auch die Häufigkeit der Mordtaten und Suicidversuche mit Arsen stark nachgelassen hat, so spielen sie dennoch neben den gewerblichen Vergiftungen mit diesen Mitteln noch eine grosse Rolle.-
Seit langem stellt die Untersuchung des Harns auf seinen Gehalt an Quecksilber und Arsen neben der klinischen Beurteilung ein wichtiges Hilfsmittel für die Diagnostik der Metallvergiftung dar.
Es sind mehrere Methoden zum Nachweis des Quecksilbers im Harn beschrieben worden, sei es auf chemischer, kolorimetrischer oder physikalischer Grundlage. Obwohl diese Verfahren teilweise eine hohe Empfindlichkeit des Nachweises gestatten, mangelt es ihnen jedoch meist an der nötigen Spezifität.
Es galt, in dieser Arbeit ein Verfahren anzugeben, das, im Gegensatz zu den vorhandenen, eine Spezifität des Nachweises besitzt, wie sie in der forensischen Begutachtung von Vergiftungen gefordert werden muss. Diese Nachweisspezifität ist bei der Spektrographie gegeben.
Ihre besonderen Vorteile sind die Raschheit und Empfindlichkeit des Nachweises, eine hohe Eindeutigkeit und ein geringer Materialverbrauch. Von Bedeutung ist ferner, dass das Analysenergebnis auf der photographischen Platte dokumentarisch festgelegt werden kann.- Die Spektralanalyse beruht auf der Lichtemission der Atome. Durch Energieaufnahme gestörte Atome kehren unter Abgabe charakteristischer Energiebeträge in Form von Licht in ihren Ausgangszustand (Grundzustand) zurück. Diese Art der Lichtaus-

strahlung beobachten wir im Spektralapparat als Linienspektrum. Jedes Metall gibt bestimmte charakteristische Linien ab, die in Tabellen zusammengestellt und gut bestimmbar sind.
Zunächst mussten wir Klarheit gewinnen über physiologische und pathologische Quecksilber- und Arsenwerte im Urin, sowie über die Urinwerte dieser Metalle bei therapeutischer Aufnahme und bei Behandlung von Quecksilber- und Arsenvergiftungen.
Sodann war es wichtig, ein Verfahren auszuarbeiten, das die Analyse organischen Materials gestattet; denn die spektralanalytischen Arbeiten befassten sich bisher im wesentlichen mit anorganischem Material.
Die Schwierigkeiten des Verfahrens ergeben sich also daraus, dass wir einmal von organischem Material auszugehen haben, und dass wir es zum anderen mit einer nur geringen Menge des Metalls zu tun haben, was eine Anreicherung notwendig macht.

B. Quecksilbernachweis im Harn.

I. Literaturübersicht zum Quecksilbernachweis im Harn.

1. Methoden zur Quecksilberbestimmung im Harn.

Eine bewährte Methode zum Nachweis des Quecksilbers im Harn nach Anreicherung entwickelte A. BARDACH (1835):
Zu 500 ml Harn samt Bodensatz kommen 5 ml Hühnereiweiss, das mit der gleichen Menge gesättigter Kochsalzlösung im Mörser verrieben wurde. Dann wird 50 ml Sörensen-Puffer (56,5 ml Eisessig + 118,0 g Natriumacetat; - aqua dest. ad 1000) zugegeben und auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Gerinnung des Eiweisses erwärmt. Die Lösung wird vom Niederschlag abfiltriert, das Koagulat auf dem Filter mit Wasser gewaschen und schliesslich der Filter ausgepresst. Der Filtrationsrückstand wird mit 10 ml konzentrierter Salzsäure im kleinen Erlenmeyer geschüttelt und mit einer 2cm langen Spirale aus blankem 40 cm langen dünnen Kupferdraht im Wasserbad 45 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Säure abgegossen, die Spirale gewaschen und abgetrocknet. Nun wird die Kupferspirale in einem Röhrchen unter Gegenwart eines kleinen Jodkristalles ausgeglüht. Es sublimiert dann an den kalten Stellen des Röhrchens Quecksilberjodid. Dieses ist an seiner orangegelben Farbe zu erkennen.

R. PROBST (1933) entwickelt eine spektralanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilbers im Flammenbogen und erprobte sie bei der Quecksilberbestimmung im Urin. Durch Einengen des zu untersuchenden Harns mittels eines Vakuum-Destillierapparates bei 30 - 40° C auf den 6. Teil des ursprünglich vorhandenen Volumens, bei 100 ml also auf 16 ml, erhält der Autor die 6-fache Empfindlichkeit und hat trotzdem genügend Lösung für 3 - 4 Aufnahmen.- Aus den, unter

den verschiedensten Bedingungen gemachten Aufnahmen von Quecksilberlösungen verschiedenster Konzentration ergibt sich, dass bei einer Konzentration von 10^{-4} Gew. - % Quecksilber eine deutlich erkennbare Linie auftritt, und zwar bei 2536,52 Å. Eine Nachweisgrenze wird nicht angegeben.

A. HILGER (1933) bestimmt ebenfalls Quecksilber spektralanalytisch im Flammenbogen. Er scheidet das Quecksilber aus 10 ml Urin in 10 - 15 Minuten elektrolytisch bei 0,2 Ampere Stromstärke an einer kleinen Gold-Elektrode ab, die in ein Vakuumrohr gebracht und dann spektroskopiert wird. Es sei so möglich, in 1000 ml Urin 1 µg Quecksilber nachzuweisen.

Die Identifizierung und halbquantitative Bestimmung des Quecksilbers im Urin kann nach A. O. GETTLER und S. KAYE (1950) in der Weise erfolgen, dass man zum Nachweis o.g. (BARDACH) Kupferspirale auf ein in einem Gläschen befindliches Filtrierpapier legt, das mit Kupferjodid-Suspension (nach GANASSINI) bestrichen wurde. Das Glas wird verschlossen und 10 - 15 Minuten stehengelassen. Im positiven Falle Bildung von rosafarbenem Quecksilberjodid.- Dieser Test ist für Quecksilber spezifisch. Alle anderen Metalle bringen ein negatives Ergebnis.

W. MASSMANN und D. SPRECHER (1957) arbeiten mit der Dithizon-Methode. Die Zerstörung des Harns erfolgt durch Kaliumpermanganat-Schwefelsäure.

CHAUMONT, E. WEIL und G. JENNY (1960) arbeiten bei Harnanalysen mit der Dithizon- und der Diphenyl- Carbacidmethode.

2. Physiologische Quecksilber-Werte im Urin.

F. KOELSCH (1952) gibt an, dass Quecksilber-Werte bis zu 10 µg/l Urin noch als physiologisch anzusprechen seien.

B. MÜLLER (1953) führt aus, dass mit der menschlichen Nahrung täglich bis zu 10 µg Quecksilber aufgenommen und im Kot und Harn

ausgeschieden werden, ohne dass es zu einer Quecksilber-Vergiftung komme. Im allgemeinen solle eine grössere Ausscheidung als 10 µg Quecksilber pro Liter Urin nicht mehr als normal angesehen werden können.

B. TASCHEN u. R. STILLER (1955) kommen zu dem Schluss, dass man erst von einer Quecksilber-Vergiftung sprechen könnte, wenn sich bei mehreren Kontrollen tägliche Ausscheidungen im Urin und Kot von mehr als 50 µg Quecksilber ergäben, da gewöhnlich Spuren von Quecksilber mit der Nahrung täglich aufgenommen würden und zur Ausscheidung gelangten. Die nahrungsbedingte Ausscheidung von 10 µg Quecksilber pro Liter Urin täglich sei normal.

Auch S. PREUSSNER, H.P. KLÖCKING u. G. BAST (1962) führen aus, dass das Vorkommen von Quecksilberionen im Harn bis zu 10 µg/l als durchaus normaler Befund anzusehen sei. Abhängig von der Nierenschwelle und individueller Belastbarkeit wurden auch höhere Quecksilber-Ausscheidungen im Harn beobachtet, ohne dass toxische Störungen klinisch nachweisbar waren.

3. Quecksilberaufnahme durch Amalgam-Füllungen (Urin-Werte).

B. MÜLLER (1953) fand bei nicht quecksilbergefährdeten Personen mit Amalgam-Füllungen Quecksilber-Werte im Harn zwischen 10 und 20 µg/l.

4. Therapeutische Quecksilberaufnahme.

U. WARKANY und D.M. HUBBART (1951) fanden bei 20 Fällen von therapeutischer Quecksilberaufnahme, wobei die sogenannte Kalomel-Krankheit (Akrodynie) auftrat, regelmässig eine stark erhöhte Quecksilber-Ausscheidung im Urin von 100 - 400 µg gegenüber weniger als 50 µg bei einer Gruppe von Kontrollkindern.

H. U. BECK (1956) führt aus, dass, obwohl die Hauptmenge (bis 97%) eines i.v. oder i.m. applizierten Quecksilber-Präparates

innerhalb der ersten 24 Std. mit dem Harn ausgeschieden würde, sich auch innerhalb der folgenden 48 Std. noch messbare Mengen im Urin und Stuhl fänden. Bei oraler Verabreichung des Diuretikums Neohydrin (3-Chlor-mercuri-2-methoxy-propylharnstoff, 1 Tablette enthält 10 mg Quecksilber) hingegen seien nur 5% im Urin der ersten 24 Std. enthalten. In den zweiten 24 Std. enthalte der Harn noch ca. 1/3 dieser Menge, später nur noch Spuren.

HERBST, OLICHER, WIECHERT u. KLÖCKING (1963) berichten von einer Patientin, die mit einer Quecksilber-Schmierkur (graue Salbe) behandelt wurde. Es wurden innerhalb 3 Wochen insgesamt 3 g Quecksilber gegeben.- Im Raum mit dieser Patientin lagen 3 andere Frauen, die nicht mit einer Schmierkur behandelt wurden.- Bei allen Pflegern und Pflegerinnen, die Schmierkuren bei den Patienten durchführten, wurde in wöchentlichen Abständen der Quecksilbergehalt im Harn bestimmt. Die Ausscheidung des Quecksilbers lag bei den Untersuchten unter 2 µg/l Urin. Nur bei einem Pfleger wurde eine Quecksilber-Ausscheidung von 7,4 µg/l Urin festgestellt. Diese Werte lägen innerhalb des physiologischen Bereiches. Neurologische Hinweise auf eine Quecksilber-Intoxikation konnten nicht gefunden werden. Bei den Mitpatientinnen dagegen fand man folgende Quecksilber-Werte im Urin:

Fall 1 :	1. Woche:	11	u.	36 µg/l		
	2. "	64	"	160	"	
	3. "	129	"	515	u.	700 µg/l
Fall 2 :	1. Woche	0	u.	16 µg/l		
	2. "	27	"	63	u.	54 µg/l
	3. "	72	"	21	"	93 "
Fall 3 :	1. Woche	5	u.	11 µg/l		
	2. "	23	"	40	u.	39 µg/l
	3. "	57	"	72	"	94 "

Die Autoren deuten das so, dass die Aufnahme von Quecksilber auf dem Wege der Inhalation erfolgte. Bei allen nichtbehandelten Patienten lagen die Quecksilber-Werte während und nach der Schmierkur über der Norm von 10 - 15 µg/l und erreichten während der Schmierkur Maximalwerte bis 94 µg/l Urin und nach Abschluss der Kur sogar Werte bis 331 µg/l Urin.- Die rasche Normalisierung des

Blutspiegels nach Beendigung der Schmierkur und die dann einsetzende überschiessende Ausscheidung im Urin fanden Verfasser bereits bei früheren Untersuchungen.- Bei keinem der Patienten ergaben sich trotz der im Blut, Urin und Kot wieder erhöhten Quecksilber-Werte klinisch, neurologisch oder psychiatrisch irgendwelche Hinweise auf eine Quecksilber-Intoxikation.

J. H. ENNEKING u. H. J. PETERS (1964) machen Ausführungen über den Fall einer Patientin, die mit Quecksilberpräzipitat behandelt wurde (insgesamt 62 g Quecksilber). Nach 22 Monaten fand man bei dieser Frau 420 µg Quecksilber pro 24 Std. im Urin.

S. MOESCHLIN (1964) beobachtete 8 Fälle mit schweren Quecksilber-Vergiftungserscheinungen durch Quecksilber-Diuretika. Es handelte sich um ältere chronisch dekompensierte Patienten, bei denen vom praktischen Arzt zuerst während mehrerer Monate mit Erfolg 1 - 2 mal wöchentlich 2 ml organische Quecksilber-Diuretika verwendet worden waren, wo aber dann allmählich durch eine weitere Verschlechterung der Herzfunktion eine deutliche diuretische Wirkung ausblieb und grössere Quecksilber-Mengen im Körper retiniert wurden. In einem Falle wurden, nachdem 2 Monate keine Injektion mehr erfolgt war, noch immer täglich 360 µg Quecksilber pro Liter Urin ausgeschieden.

5. Urin-Werte bei Quecksilber-Vergiftung.

P. SEIFFERT u. H. NEUDERT (1954) fanden bei klinischer Untersuchung einer grösseren Reihe von Arbeitern (Thermometerbläser) Urin-Werte bis zu 30 µg Quecksilber pro Liter und sahen das als unbedenklich an. In vielen Fällen stellten sie aber bedeutend höhere Ausscheidungswerte fest. Bei 120 Untersuchten wurden in etwa ein Viertel der Fälle Überschreitungen des Höchstwertes festgestellt. Werte über 40 - 50 µg/l würden eine sorgfältige Fahndung nach Vergiftungserscheinungen erfordern.

F. KOELSCH (1952) gibt an, dass bei Quecksilber-Vergiftungen Ausscheidungen bis zu 100 - 200 µg Quecksilber pro Liter Urin und

mehr vorkommen.

W. KRAIS (1954) beschreibt eine akute Quecksilber-Vergiftung vom Darmkanal aus. Es trat eine Niereninsuffizienz auf. Einen Tag vor dem exitus spektro-chem. Quecksilber-Bestimmung im Urin: 200 µg/l. Die 24 Std.-Menge des Urins betrug dabei allerdings nur noch knapp 100 ml. Der Autor führt aus, dass er hier eine Quecksilber-Vergiftung für wahrscheinlich hält, denn ein Gehalt von 200 µg Quecksilber pro Liter Urin sei, auch bei Berücksichtigung der hochgradigen Oligurie, als erhöht anzusehen. Der Wert einer Einzelbestimmung würde aber vielfach wegen der erheblichen Schwankung der Quecksilber-Ausscheidung gering beurteilt, zumal noch zahlreiche Nebenumstände (Nahrung, Amalgamplomben, Medikamente, Beruf u.a.) als Fehlerquelle in Frage kämen.

J. LEONARD, GOLDWATER, M. KLEINFELD u. A. R. BEYER (1956) berichten von einem Laborassistenten mit den Erscheinungen einer Quecksilber-Vergiftung. Die Urin-Werte lagen um 250 µg Quecksilber pro Liter. Zwei Monate nach Entfernung aus dem Labor war der Patient beschwerdefrei mit einem Urin-Wert von 65 µg Quecksilber pro Liter.

W. ARNOLD (1958) diskutiert den Fall einer Krankenschwester, die vor Jahren metallisches Quecksilber verschluckt und aspiriert hatte. Innerhalb von 5 Jahren waren im Harn 3 g Quecksilber ausgeschieden worden.

E. W. BAADER (1960) warnt vor Überschätzung der Quecksilber-Befunde im Harn, da die Ausscheidung sehr sprunghaft sei. Die Hauptmenge des Metalls würde durch den Kot ausgeschieden. Bei schwersten Quecksilber-Vergiftungen finde man oft, dass das Quecksilber retiniert wird und der Ausscheidungswert minimal sei; hingegen erlebe man manchmal bei schneller Ausscheidung trotz beschwerdefreien Befindens hohe Quecksilber-Werte im Harn. Diese gäben nur einen Beweis der Quecksilber-Durchwanderung des Körpers und erlaubten kein abschliessendes Urteil auf etwa aufgetretene Körperschädigungen.

A. J. CHAUMONT, E. WEIL u. G. JENNY (1960) beschreiben Fälle von Quecksilber-Vergiftungen in Thermometer-Fabriken. Unter den Arbeitern konnten Verff. sieben sichere und sechs wahrscheinliche Vergiftungen ermitteln. Alle Personen hatten positive Harn-Quecksilber-Befunde. Es fand sich im allgemeinen eine Übereinstimmung zwischen den Harn-Werten und den klinischen Symptomen.

D. M. EVANS (1962) berichtet über 2 Fälle von Quecksilber-Vergiftungen nach 1- bzw. 7-monatigem Kontakt. Beschwerden traten bei 400 µg Quecksilber pro Liter Urin erstmalig auf. Bei weiteren Untersuchungen zeigte der Urin-Quecksilber-Gehalt starke Fluktuationen.

S. MOESCHLIN (1964) führt aus, dass bei Werten über 40 µg sorgfältig nach evt. Vergiftungserscheinungen gefahndet werden müsse. Evt. könne in kriminellen Fällen noch nach 3 Monaten der Beweis für die frühere Quecksilber-Vergiftung erbracht werden.

S. PREUSSNER, H. P. KLÖCKING u. G. BAST (1962) berichten von einem Zahnarzt, der jahrelang bei der Zubereitung von Amalgamen zur Zahnfüllung Quecksilber aufnahm. Es wurden folgende Quecksilber-Werte im 24 Std.-Urin gefunden:

	4. 5.60	147	(µg/l)
	17. 5.60	139	"
Unter BAL-Behandlung	19. 5.60	200	"
	26. 5.60	156	"
	29. 5.60	194	"
	2. 6.60	200	"
	8. 6.60	140	"
	12. 6.60	123	"
Spätere Werte:	6. 9.60	76	"
	16.10.60	71	"
	11. 1.61	124	"
	15. 3.61	131	"
	7. 4.61	38	"
	2. 8.61	5,3	"
	25.10.61	9,5	"

Der Autor berichtet weiter von einer Zahnarzthelferin, die mit vorgenanntem Zahnarzt in dessen Labor tätig war und sich gleichfalls über Jahre vergiftete. Bei dieser Patientin ermittelte man folgende Quecksilber-Werte im 24 Std.-Urin:

	4. 5.60	132	(µg/l)
	10. 5.60	132	"
Unter BAL-Behandlung:	19. 5.60	132	"
	25. 5.60	67	"
	30. 5.60	92	"
Spätere Werte:	7. 6.60	113	"
	17. 6.60	92	"
	3. 1.61	113	"
	25.10.61	9	"

Die Quecksilber-Bestimmung im Urin wurde im wesentlichen nach der von MASSMANN und SPRECHER angegebenen Vorschrift (Dithizon) durchgeführt.

6. Quecksilber-Ausscheidung im Urin bei der Behandlung einer Quecksilber-Vergiftung.

J. H. J. ENNEKING u. H. J. PETERS (1964) behandelten einen Fall von Vergiftung mit Quecksilber-Präzipitat nach 22 Monaten mit BAL i.m. in folgender Dosierung: Anfangs 600 mg, dann 400 mg, später 200 mg.- Es wurden anfangs erhebliche Quecksilber-Mengen mobilisiert, die Maximalausscheidung war 1400 µg pro 48 Std.. Später wurde mit N-Azetyl-dl-penizillamin (1 g täglich oral) weiterbehandelt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei BAL-Behandlung blieb die Quecksilber-Ausscheidung während der gesamten Behandlungsdauer hoch. Auch eine zweite Kur mobilisierte noch erhebliche Quecksilber-Mengen. Die Patientin wurde geheilt, obwohl auch nach Abschluss der Behandlung noch 34 µg Quecksilber pro 24 Std. eliminiert wurden.

II. Eigene Versuche zur spektrographischen Quecksilberbestimmung in Harn.

1. Allgemeines.

Wie schon ausgeführt, ist zu erwarten, dass bei Quecksilber-Vergiftungen Urin-Werte von 20 µg Quecksilber pro Liter bis 400 µg/l vorkommen. Das Quecksilber liegt also im Harn in relativ verdünnter Lösung vor. Die Einengung einer grösseren Harnmenge würde zu einer Trockenmasse führen, die neben dem Quecksilber in beträchtlichen Mengen insbesonders Alkalien und Erdalkalien enthalten würde. Es wäre sehr schwierig, soviel Untersuchungsmaterial in der Bohrung der verwendeten Kohle-Elektroden unterzubringen.- So musste also nach einer geeigneten Methode gesucht werden, mittels der eine quantitative Abtrennung des Quecksilbers von möglichst allen Elementen erzielbar ist, - sowie nach einem Verfahren zur Anreicherung, sodass es möglich wird, zum Nachweis kleiner Quecksilbermengen von grösseren Harnmengen auszugehen.
Bei einer Anreicherung durch Veraschung und Abrauchen des Harns bis zur Trockene würden neben dem Quecksilber wieder grosse Mengen Fremdsubstanz vorliegen. Ausserdem zeigt die Erfahrung, dass sich das Quecksilber dabei leicht verflüchtigt, was allerdings bei der nassen Veraschung vermieden wird.
Wir zogen, um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, zur Anreicherung die bewährte Methode von BARDACH vor.

2. Methode nach BARDACH (1835) zur Anreicherung.

Hiernach werden, wie bereits erwähnt, 500 ml Urin mit 5 ml Hühnereiweiss, das mit der gleichen Menge gesättigter Natriumchloridlösung im Mörser verrieben wurde, versetzt und dann mit 50 ml Sörensen-Puffer (56,5 ml Eisessig + 118,0 Natriumacetat; - aqua dest. ad 1000) auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Gerinnung des Eiweisses erwärmt. Die Lösung wurde vom Niederschlag abfiltriert, das Koagulat auf dem Filter mit Wasser gewaschen und der

Filter dann ausgepresst. Der Filtrationsrückstand wurde mit 10 ml konzentrierter Salzsäure im kleinen Erlenmeyer geschüttelt und mit einer 2 cm langen Spirale aus blankem 40 cm langen, dünnen Kupferdraht im Wasserbad 45 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Säure abgegossen und die Spirale abgewaschen und getrocknet.

Das Quecksilber haftet jetzt auf der Kupferspirale, also auf einer relativ grossen Fläche. Es wäre nicht zweckmässig gewesen, die Spirale direkt im Spektrographen abzufunken; so gingen wir weiter nach A. O. GETTLER und S. KAYE (1950) so vor, dass wir eine Kupferjodid-Suspension (nach GANASSINI) auf ein Filtrierpapier in ein Gläschen gaben. Auf das Papier legten wir die Kupferspirale, verschlossen das Glas und liessen es 90 Minuten stehen. Nach dieser Zeit bildete sich auf dem Papierchen bei Mengen über 10 µg Quecksilber pro Liter Urin Quecksilberjodid, das an seiner orangen Farbe zu erkennen war.

Da ein Abfunken dieses Papierchens gleichfalls nicht zweckmässig erschien, kam es uns jetzt darauf an, das Quecksilber abzulösen.- Wir spülten also mit 5 n Salzsäure das Papierchen ab und schütteten die Lösung in ein anderes Gläschen um.

3. Reagentien zur Extraktion des Quecksilbers.

Nun war unsere Aufgabe, das Quecksilber aus dem relativ grossen Volumen einer wässrigen Lösung zu extrahieren. Dazu wählten wir zwei organische Extraktionsmittel, die das Quecksilber in gelöster Form in die organische Phase überzuführen gestatten. Dies sind:

a. eine 0,001%ige Lösung von Dithizon in CCl_4 bzw. $CHCl_3$; dazu gibt G. IWANTSCHEFF (1958) an, dass mit dieser Lösung Quecksilber im sauren und alkalischen Milieu extrahiert werden kann;
auch G. TÖLG (1962) empfiehlt dieses Reagens zur Extraktion von Quecksilber aus salpetersaurer Lösung.

b. Die von G. TÖLG angegebene 1%ige Lösung von Diäthylammonium-diäthyldithiocarbamidat (DÄ-DDTC) in Chloroform;

damit wird nach G. TÖLG Quecksilber im starksauren und schwachsauren Milieu extrahiert.

4. Versuche mit Dithizon.

Hierbei sollten die geeigneten Extraktionsbedingungen, insbesondere das Milieu und die Nachweisgrenze bestimmt werden.

a. Extraktionsversuche aus salzsauren Testlösungen.

Wir stellten zunächst eine 0,001%ige Lösung von Dithizon in CCl_4 bzw. $CHCl_3$ her.
Wir gaben sodann jeweils 100 µg bzw. 25 µg Quecksilber in Lösung (diese enthielt 67,7 mg $HgCl_2$ = 100 µg Hg/ml) in einen Scheidetrichter, gaben jeweils 5 ml aqua dest hinzu und stellten mit Salzsäure p_H5 her; in gleichlautenden Paralellversuchen säuerten wir die Lösung stark an. Jetzt wurde mit 8 ml der Dithizonlösung die Probe im Schütteltrichter ausgeschüttelt. Dieses Extraktionsmittel führt das Quecksilber in reiner Form aus der wässrigen in die organische Phase über. Nach wiederholtem Ausschütteln wurde die organische Lösung eingedampft. Quecksilber bleibt dabei im Rückstand. Dieser Rückstand wurde wieder mit wenig des Extraktionsmittels aufgelöst.

b. Extraktionsversuche aus alkalischen Testlösungen.

Hier stellten wir, bei den gleichen Quecksilbermengen wie oben, ein alkalisches Milieu (p_H10) mit Natronlauge her. Der weitere Arbeitsgang erfolgte wie unter a.

Beigabe von Spektralkohle.

Wir gaben dem jeweiligen Rückstand ausser dem Extraktionsmittel nach M. GELDMACHER-v.MALLINCKRODT, OPITZ und BLANZ Spektralkohle (Ringsdorff-Werke) zu, die wegen ihrer grossen Absorptionskraft das Metall an sich zieht. Nach erneutem Eindampfen dieser Lösung wurde der Kohlerückstand in eine Kohle-Elektrode gefüllt. Es

wurden Elektroden der Ringsdorff-Werke verwandt (unten RW 0076, oben RW 0085).

Abfunken im Spektrographen.

Wir untersuchten die Proben mit einem 1,5 m-Spektrographen der Jarrel-Ash-Company, Modell 78-000. Die Elektroden wurden im Lichtbogen jeweils bei 10 Ampere 1 Minute lang abgefunkt. Die Verwendung des Gases Argon als durchströmendes indifferentes Gas brachte eine klare, von Zyanbanden freie photographische Aufzeichnung der Spektrallinien. Die zu erwartenden Hauptlinien des Quecksilbers liegen bei:

2536,52 (2000 R) Å
3650,15 (200) Å
4046,8 (200) Å

In keinem Fall konnten wir die für Quecksilber empfindlichen Spektrallinien finden.

c. Extraktionsversuche aus schwefelsauren und salpetersauren Testlösungen nach Neutralisation.

Diesmal stellten wir Versuche an, bei denen wir die Bedingungen nach einer nassen Veraschung vorliegen hatten, denn bei dieser Veraschungsform bleibt Schwefelsäure bzw. Salpetersäure u.a. im Rückstand.
Der Arbeitsgang des Versuches war wie der vorige, nur gaben wir diesmal zu 200 µg Quecksilber in 5 ml aqua dest zunächst 2 ml konzentrierte Schwefelsäure. Die Schwefelsäure neutralisierten wir mit Natronlauge und stellten mit Salzsäure $p_H 4$ her. Wir erhielten im Spektrographen zwei Quecksilberlinien bei:

1.) 2536,52 Å
2.) 3650,15 Å.

Bei einer neuen Probe gaben wir zu 25 µg Quecksilber in 5 ml aqua dest diesmal 2 ml Salpetersäure, neutralisierten mit Natronlauge und stellten mit Salzsäure $p_H 4$ her. Sonst entsprach dieser Versuch wieder den früheren. Im Spektrographen erhielten wir eine

starke Quecksilberlinie bei:

2536,52 Å.

d. Ergebnis der Versuche mit Dithizon.

Bei Extraktionsversuchen aus salzsauren Testlösungen, in Parallel-Versuchen aus alkalischen Testlösungen, jeweils mit 100 µg, bzw. 25 µg Quecksilber, erhielten wir keine Quecksilberlinien im Spektrographen.- Bei Extraktionsversuchen aus schwefelsauren und salpetersauren Testlösungen nach Neutralisation erhielten wir bei schwefelsauren Lösungen und $p_H 4$ zwei Quecksilberlinien bei 200 µg Quecksilber,- bei salpetersaurer Lösung und $p_H 4$ eine Quecksilberlinie bei 25 µg Quecksilber.

5. Versuche mit DÄ-DDTC.

a. Bereitung der DÄ-DDTC-Lösung.

Wir stellten zunächst DÄ-DDTC (Diäthylammonium-diäthyldithiocarbamidat) her (G. TÖLG):
20 g Diäthylamin werden in 40 ml Äther gelöst. Unter Kühlen und Rühren lässt man tropfenweise eine Lösung von 10 g CS_2 in 40 ml Äther zulaufen. Unter Erwärmen bildet sich das Reagens, das aus Äther umkristallisiert wird.
Dann wird eine 1%ige Lösung von DÄ-DDTC in Chloroform hergestellt.

b. Extraktionsversuche aus salzsauren Testlösungen.

Jetzt gaben wir jeweils eine 200 µg, 100 µg, 50 µg, 10 µg und 5 µg Quecksilber entsprechende Menge unserer Quecksilberlösung in einen Scheidetrichter, setzten 5 ml aqua dest hinzu und stellten mit Salzsäure $p_H 5$ her. Dann schüttelten wir diese Lösung mit 8 ml der DÄ-DDTC-Lösung im Schütteltrichter aus. Der weitere Arbeitsgang erfolgte wie bei den Versuchen mit Dithizon. Wir erhielten im Spektrographen bei 200 µg Quecksilber eine Linie bei:

2536,52 Å.

Bei kleineren Mengen Quecksilber erhielten wir keine Linien.

Bei gleichlautenden Parallel-Versuchen in starksaurem Milieu (5 n HCl) fanden wir im Spektrographen bei 200 µg, 100 µg, 50 µg, 25 µg und 10 µg jeweils die Quecksilberlinie 2536,52 Å.

c. Extraktionsversuche aus schwefelsauren und salpetersauren Testlösungen nach Neutralisation.

Ähnlich wie beim Dithizon stellten wir auch jetzt die Bedingungen her, wie sie nach einer nassen Veraschung vorliegen würden, also Quecksilber in schwefelsaurer bzw. salpetersaurer Lösung.
Versuche, bei denen wir Schwefelsäure zugaben, neutralisierten, verschiedene p_H-Werte herstellten und später mit DÄ-DDTC ausschüttelten, brachten keinen Erfolg.
Extraktionsversuche aus salpetersauren Testlösungen nach Neutralisation stellten wir in folgender Weise an:
Wir gaben jeweils 50 µg und 25 µg Quecksilber in Lösung in einen Scheidetrichter, gaben jeweils 5 ml aqua dest hinzu, füllten 2 ml Salpetersäure nach, neutralisierten mit Natronlauge und stellten mit Salzsäure p_H5 her. Dann schüttelten wir jeweils mit 10 ml DÄ-DDTC-Lösung aus. Im Spektrographen fanden wir bei 50 µg Quecksilber zwei Linien:

1.) 2536,52 Å
2.) 3650,15 Å.

Bei 25 µg Quecksilber gleichfalls die Linien:

1.) 2536,52 Å
2.) 3650,15 Å

Ein weiterer Versuch mit 10 µg Quecksilber hatte keinen Erfolg.

d. Ergebnis der Versuche mit DÄ-DDTC.

Bei Extraktionsversuchen aus salzsauren Testlösungen fanden wir bei 200 µg Quecksilber und p_H5 im Spektrographen eine Linie bei 2536,52 Å.
Bei Parallelversuchen, diesmal aber im starksauren Milieu (5 n HCl), fanden wir bei 200 µg, 100 µg, 50 µg, 25 µg und 10 µg jeweils die Linie 2536,52 Å.
Bei Extraktionsversuchen aus salpetersauren Testlösungen nach Neutralisation und p_H5 fanden wir bei 50 µg Quecksilber zwei

Linien bei 2536,52 Å und 3650,15 Å. Die gleichen Linien fanden wir noch bei den Proben mit 25 µg Quecksilber.
Da also unsere Versuche mit DÄ-DDTC insgesamt bessere Ergebnisse als die Versuche mit Dithizon zeigten und bei den DÄ-DDTC-Versuchen die Nachweisgrenze bei den salzsauren(5 n HCl) Testlösungen am tiefsten war, wählten wir bei den folgenden Versuchen mit Harn das starksaure Milieu und als Extraktionsmittel DÄ-DDTC. Ausserdem versuchten wir keine nasse Veraschung, da die Extraktion aus HNO_3 und H_2SO_4 nicht so günstig war.

6. Spektrographische Bestimmung nach vorheriger Anreicherung nach BARDACH.

Wir gaben in drei Urin-Proben jeweils 100 µg, 25 µg und 10 µg Quecksilber und führten die Anreicherung nach BARDACH, sodann die Bestimmung nach GETTLER und KAYE, wie auf Seite 15 beschrieben, durch. Das Papierchen mit dem anhaftenden Quecksilber wurde bei jeder dieser drei Proben mit 5 ml 5 n Salzsäure abgespült und die Lösung dann in ein anderes Reagensglas überführt. Jetzt schüttelten wir mit 8 ml unserer DÄ-DDTC-Lösung aus. Der weitere Arbeitsgang erfolgte wie bei den bisherigen Versuchen. Wir fanden auf der photographischen Aufzeichnung des Spektrographen folgende starke Quecksilberlinien:

1.) bei 100 µg : 2536,52 Å
2.) bei 25 µg : 2536,52 Å
3.) bei 10 µg : 2536,52 Å

Bei 3650,15 Å fanden wir keine Linie.

7. Praktische Anwendung des Verfahrens auf einen forensischen Fall.

Der Harn eines Kindes mit den klinischen Zeichen einer Feerschen Erkrankung enthielt in 125 ml 25 µg Quecksilber. Wir verarbeiteten den Harn gleichfalls nach den Verfahren von BARDACH und GETTLER. Das auf dem Papierchen haftende Quecksilber-Jodid wurde wieder mit 5 ml 5 n Salzsäure abgespült. Wir schüttelten mit DÄ-DDTC aus und arbeiteten weiter wie bei den vorhergehenden

Versuchen. Die Auswertung im Spektrographen ergab eine deutliche Quecksilberlinie bei:

2536,52 Å.

C. Arsennachweis im Harn.

I. Literaturübersicht zum Arsennachweis im Harn.

1. Methoden zur Arsenbestimmung in biologischem Material.

Eine der ältesten Methoden der Arsenbestimmung in biologischem Material ist die von MARSH (1837). Dabei geht man folgendermassen vor: Nach Zerstörung der organischen Substanz mit Natriumchlorat und Salzsäure wird Arsen mit schwammigem Zinn zu Arsenwasserstoff reduziert, durch Erhitzen ein Arsenspiegel erzeugt, dieser mit Jodmonochlorid gelöst und das freigesetzte Jod mit Jodatlösung titriert. Es können mit einer gewissen Fehlerbreite noch 5 g Arsen in biologischem Material bestimmt werden.

P. SEIFERT baute bei seiner Testfleckenmethode (1952) auf das Prinzip von GUTZEIT (1929) der Reduktion von Silbernitrat durch Arsenwasserstoff zu metallischem Silber auf.- Die Empfindlichkeit der Methode erlaubt es, bei der Bestimmung der physiologischen Arsen-Werte im Urin 5 - 10 ml Harn zu verwenden. Wenn der physiologische Arsengehalt relativ hoch (über 5 µg%) ist, so genügen bereits 1 oder 2 ml.-
Zu den zu untersuchenden Proben werden einige Zinkgranalien hinzugegeben. Ein Testpapier wird mit Silbernitrat (1%ige Lösung) angefeuchtet. Der entstehende Arsenwasserstoff wird in einer entsprechenden Vorrichtung an das Testfleckenpapier herangeführt und geht eine lockere Verbindung mit dem Silbernitrat ein. Es entsteht je nach der Arsenmenge ein verschieden stark dunkler Flecken.- Die Methode erwies sich als derart empfindlich, dass sich Bruchteile von 1 µg Arsen noch erfassen lassen.

SMALES und PATE (1952) bestimmen Arsen im biologischen Material

durch Radioaktivierung.

R. MICHON (1954) beschreibt die Bestimmung des Arsengehaltes in menschlichen Organen nach Aktivierung im Atommeiler unter Verwendung einer Trägersubstanz. Mit der Methode soll es möglich sein, Arsen-Werte bis zu 10^{-9} g (= 0,001 µg) mit einer analytischen Fehlergrenze von 1 - 10% sicher zu bestimmen.

H. J. BAUER (1962) bestimmt Arsen in Leichenteilen. Das gegebenenfalls vorher gereinigte Material schloss er, wie von MACHATA und NEUNINGER angegeben, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Perhydrol auf. Dann wurde es nach einem von SANGER-BLACK modifizierten GUTZEIT-Verfahren untersucht. Eine Nachweisgrenze wird nicht angegeben. Der Autor erwähnt noch andere Verfahren: Methode nach GUTZEIT des ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, dessen und auch von RENGEI empfohlene Molybdänblaumethode.

2. Physiologische Arsen-Werte im Urin.

BILLETER - MARFURT (1923) geben einen physiologischen Arsen-Urin-Wert von 0,5 µg% an.

BANG (1925) fand bei seinen Untersuchungen einen Normalwert von 7 µg% Arsen im Urin. Der Autor stellte fest, dass in 85% seiner Fälle Arsen ein normaler Bestandteil des Harns ist, dass aber die Quantität von Indiv. zu Indiv. sehr variabel ist und auch bei ein und derselben Person von Tag zu Tag schwanken kann.

WATROUS und McCAUGHEY (1945) gaben nach ausführlichen Untersuchungen einen normalen Urin-Arsen-Gehalt von 1,4 - 4,6 µg% an.

P. SEIFERT (1952) führte in 12 Fällen Untersuchungen über den physiologischen Arsen-Gehalt im Harn mit der Testfleckenmethode durch und fand (in µg%):

1. :	0,5	5. :	0,3	9. :	5,0
2. :	1,0	6. :	1,4	10. :	2,0
3. :	1,0	7. :	24,0	11. :	3,0
4. :	0,5	8. :	5,0	12. :	11,6

Die obere physiologische Grenze lag also bei 24 µg%. Dies konnte der Autor auch bei weiteren Untersuchungen bestätigen.

M. GAULTIER (1954) fand in zahlreichen Fällen eine physiologische Grenze für den Urin-Arsen-Gehalt von 3 µg% (grosse Schwankungen der Mengen).

S. MOESCHLIN (1964) gibt an, dass Werte zwischen 7 - 10 µg% im Urin noch in die Norm fallen würden, solche über 200 - 270 µg% könnten aber im Sinne einer sicheren Arsen-Vergiftung verwertet werden, wenn keine medikamentöse Arsenzufuhr erfolgte.

3. Therapeutische Arsen-Aufnahme.

P. SEIFERT (1952) führt aus, dass bei der Fowlerschen Kur (s. Abb.) mit steigender Tropfenzahl die Arsen-Ausscheidung im Urin zunähme, anfangs unerheblich, vom 12. Tag ab aber stärker. Dies liesse an eine Arsenschwelle denken, wie sie von BANG bereits für den Urin angenommen worden wäre. Nur wenn die Medikamente in grossen Mengen in kurzer Zeit eingenommen würden, könnten Arsen-Werte gefunden werden, die die Norm überschreiten, (Fälle von P. SEIFERT mit 100 - 150 µg%). Im gleichen Sinne seien auch die Verhältnisse bei einer Salvarsankur zu bewerten. SEIFERT fand hierbei Fälle mit Werten bis 1900 µg% Arsen im Urin.

- - - - - - - = Menge der Fowlerschen Lösung
_____ = Arsen-Ausscheidung durch den Harn
o = geprüft jeweils 10 cm^3 Tagesurin.

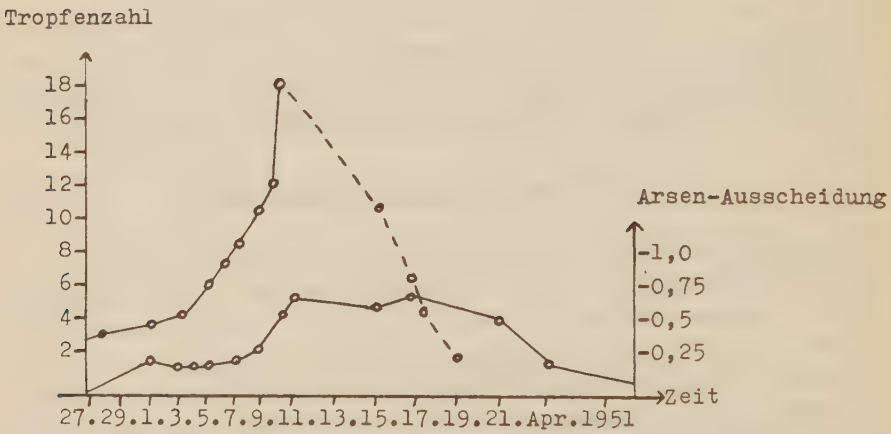

Abb.: Arsen-Ausscheidung mit dem Urin unter der
F o w l e r s c h e n Kur; nach P. SEIFERT (1952)

4. Urin-Werte bei Arsen-Vergiftung.

W. PAULUS (1952) gibt den Arsen-Gehalt des Harns in mehreren Fällen sicherer chronischer Arsen-Vergiftungen (Winzer) an:
Werte: 2,2; 9,0; 26,0; 83,0; 0,00; 3,7; 0,00; 1,5 MG% im Urin.
Der Autor weist darauf hin, dass es von grösster Bedeutung sei, auch bei kleinsten Mengen an die Möglichkeit einer forensisch irrelevanten Giftzufuhr zu denken. Die akute tödliche Arsenvergiftung dagegen sei stets an den hohen Giftkonzentrationen in der Leber zu erkennen.
Bei Winzern, die allerdings gewisse Zeichen der chronischen

Arsenzuführung zeigten, betrug der Arsengehalt durchschnittlich 28,50 µg% Urin (B. MÜLLER, 1953). Derselbe Autor gibt an, dass nach längerer Arsen-Behandlung noch 160 Tage lang Arsen im Urin ausgeschieden wird, es käme aber bei akuten Vergiftungen durchaus vor, dass bei Eintritt des Todes bereits das gesamte Gift ausgeschieden ist. In der Regel scheint bei akuten Vergiftungen die Arsen-Ausscheidung im Harn nach 14 Tagen aufzuhören, in Ausnahmefällen dauerte die Ausscheidung bis zu 90 Tagen.

M. E. MAYERS (1954) findet bei einer chronischen Arsen-Vergiftung 5 Jahre nach Beginn der klinischen Erscheinungen 280 µg% Arsen im Urin.

F. ROTH (1957) gibt bei mehreren Fällen von chronischer Arsen-Vergiftung folgende Messwerte an (Urin):

A:	0,06 mg/%	As_2O_3	(= 45 µg%)
B:	0,045 "	"	(= 34 ")
C:	0,025 "	"	(= 18 ")
D:	0,016 "	"	(= 12 ")
E:	0,01 "	"	(= 7 ")
F:	0,025 "	"	(= 18 ")

Im letzten Fall ergab die Analyse des Urins der Leiche einen Wert von 0,001 mg/% As_2O_3 (= 0,7 µg% As).

W. BALBO (1957) fand bei Beschäftigten in Arsenquellen 1,6 - 77,2 µg%, bei Kontrollpersonen bis 6,4 µg% Arsen im Urin.

P. SEIFERT führt aus, dass die Untersuchung von Blut und Urin alleine nicht ausreiche um genaue Aussagen über eine chronische Arsen-Vergiftung zu machen. Zur Diagnose der Vergiftung mit Arsen müsste unbedingt der klinische Befund herangezogen werden. Fänden sich bei einer angenommenen Arsen-Vergiftung normale Blut- und Harn-Werte, so sei eine Arsen-Zufuhr in dem Zeitraum der letzten 2 - 3 Monate vor der Probenahme nicht erfolgt. Bei toxischen Werten handele es sich um eine Arsen-Vergiftung, bei der im Laufe der letzten 2 - 3 Monate vor der Probenahme eine Arsen-Zufuhr erfolgt sein müsse. Am Anfang einer Arsen-Intoxika-

tion würden zuerst Blut- und Harnwerte ansteigen. Die Werte der Haare und Nägel nähmen meist erst toxische Höhe an, wenn Blut- und Harnwerte bereits wieder normal sind.

W. D. BUCHANAN (1962) ermittelte bei Arbeitern, die im Betrieb Arsen-Einwirkungen ausgesetzt waren, Arsen-Werte im Urin von 22 µg% - 24 µg%, im einzelnen sogar Werte über 300 µg% (ohne klinische Vergiftungszeichen).

5. Arsenausscheidung im Urin bei der Behandlung einer Arsen-Vergiftung.

P. SEIFERT (1952) berichtet von einem Fall mit chronischer Arsen-Vergiftung, der einen Urin-Wert von 150 µg% Arsen aufzeigte. 6 Wochen später, nach BAL-Behandlung, betrug der Wert 65 µg%, 3 Monate später 3,0 µg%.

P. MOUREAU (1953) gibt an, dass bei einer Arsen-Vergiftung durch BAL-Behandlung die Arsenausscheidung im Urin um das 460-fache gesteigert würde.

II. Eigene Versuche zur spektrographischen Arsen-Bestimmung im Harn.

1. Allgemeines.

Es ist zu erwarten, dass bei Arsen-Vergiftungen Urin-Werte von 3 µg - 1900 µg% auftreten. Ähnlich wie beim Quecksilber, liegt also das Arsen im Harn in relativ verdünnter Lösung vor. Auch hier würde die Einengung einer grösseren Hanrmenge zu einer Trockenmasse führen, die neben Arsen erhebliche Mengen von anderen Stoffen, wie z.B. Alkalien und Erdalkalien, enthielten.
Wir mussten auch hier nach einer geeigneten Methode suchen, mittels der eine quantitative Abtrennung des Arsens von möglichst allen Elementen erzielbar ist,- sowie einer Anreicherung, um zur Feststellung kleiner Arsen-Mengen von relativ grossen Substanzmengen ausgehen zu können.
Beim trockenen Veraschen ergibt sich, ähnlich wie beim Quecksilber, die Schwierigkeit, dass sich das Arsen leicht verflüchtigt, worauf schon G. MACHATA und H. NEUNINGER (1958) hingewiesen haben.

2. Extraktionsversuche aus salzsauren Testlösungen mit dem Extraktionsmittel Diäthylammonium-diäthyl-dithiocarbamidat (DÄ-DDTC).

In unseren ersten Versuchen mit Arsen gaben wir je 100 µg, 50 µg, 10 µg und 5 µg einer Lösung, die 66 mg Arsenik = 100 µg Arsen pro ml enthielt, in einen Scheidetrichter. Wir gaben jeweils 5 ml aqua dest hinzu und stellten mit Salzsäure $p_H 5$ her. Jetzt wurde mit 8 ml einer 1%igen Lösung von DÄ-DDTC in Chloroform jeweils die Arsen-Lösung im Schütteltrichter ausgeschüttelt. Mit diesem Extraktionsmittel wird nach G. TÖLG Arsen im starksauren und schwachsauren Milieu extrahiert. Es führt das Arsen in reiner Form aus der wässrigen in die organische Phase über. Nach wiederholtem Ausschütteln wurde die Lösung eingedampft. Das Metall bleibt dabei im Rückstand.

Beigabe von Spektral-Kohle.

Jetzt gaben wir, ähnlich wie bei den Quecksilber-Versuchen, in den jeweiligen Rückstand, zersetzt mit wenig des Extraktionsmittels, wieder Spektral-Kohle (Ringsdorff-Werke) zu, die wegen ihrer grossen Absorptionskraft das Metall an sich zieht. Nach erneutem Eindampfen der Lösungen wurde der Kohle-Rückstand in eine Kohle-Elektrode gefüllt. Es wurden Elektroden der Ringsdorff-Werke verwandt (unten RW 0076, oben RW 0085).

Abfunken im Spektrographen.

Auch die Arsen-Proben untersuchten wir mit einem 1,5 m-Spektrographen der Jarrel-Ash-Company, Modell 78-000. Die Elektroden wurden im Lichtbogen jeweils bei 10 Ampere 1 Minute lang abgefunkt. Die zu erwartenden Haupt-Spektrallinien des Arsens liegen bei:

2349,8 Å
2288,1 Å
2780,2 Å
2860,5 Å.

In keinem Fall konnten wir die für Arsen empfindlichen Spektrallinien finden.
Darauf stellten wir wiederum Proben mit jeweils 100 µg, 50 µg, 10 µg und 5 µg Arsen in Lösung her, gaben jeweils 5 ml aqua dest hinzu und stellten diesmal ein starksaures Milieu (5 n HCl) her. Jetzt wurde wieder mit 8 ml der DÄ-DDTC-Lösung ausgeschüttelt. Wir erhielten im Spektrographen folgende Linien:

bei 100 µg: 1.) 2349,84 Å
2.) 2745,60 Å
bei 50 µg: 1.) 2780,23 Å
2.) 2860,5 Å.

3. Extraktionsversuche aus schwefelsauren und salpetersauren Testlösungen nach Neutralisation.

Diesmal stellten wir, wie schon beim Quecksilber, Versuche an,

bei denen wir die Bedingungen nach einer nassen Veraschung vorliegen hatten, denn bei dieser Veraschungsform bleibt ja Schwefelsäure bzw. Salpetersäure u.a. im Rückstand.
Wir arbeiteten mit verschiedenen Mengen der Arsen-Lösung, stellten jeweils ein starksaures und schwachsaures Milieu her und gaben konzentrierte Schwefelsäure bzw. konzentrierte Salpetersäure hinzu. Jeweils wurde mit Natronlauge neutralisiert.-
Diese Versuche hatten keinen Erfolg, wir konnten selbst bei Einsatz von 200 µg Arsen keinen positiven Nachweis erhalten.

4. Versuche mit der Testfleckenmethode nach P. SEIFERT (1952).

Um eine Anreicherung des Arsens zu erreichen, wählten wir deshalb bei unseren Versuchen die bewährte Testfleckenmethode nach P. SEIFERT. Hierbei wird das Arsen auf einem kleinen, mit Silbernitrat-Lösung getränkten Papierchen in Form eines Fleckens fixiert. Der Arbeitsgang verlief wie folgt:
Wir stellten verschiedene Proben mit jeweils 100 µg, 50 µg, 25 µg, 10 µg und 5 µg Arsen aus unserer oben genannten Arsenlösung her. Dazu gaben wir jeweils 1 ml konzentrierte Schwefelsäure und füllten mit aqua dest auf ca. 10 ml auf. Dann fügten wir bei allen Proben 4 Zinkgranalien hinzu. Ein Testpapier wurde mit Silbernitrat (1%ige Lösung) angefeuchtet. Der entstehende Arsen-Wasserstoff wird in einer entsprechenden Vorrichtung an das Testfleckenpapier herangeführt und geht eine lockere Verbindung mit dem Silbernitrat ein. Es entsteht je nach der Arsenmenge ein verschieden stark dunkler Flecken.
Bei einigen Versuchen lösten wir diesen Flecken sodann in 5 ml 5 n Salzsäure unter Erwärmung und Zugabe eines Tropfens H_2O_2. Diese Lösungen schüttelten wir mit DÄ-DDTC aus. Es traten keine Arsen-Linien auf der photographischen Aufzeichnung des Spektrums auf. Deswegen gingen wir jetzt in der Weise vor, dass wir die erhaltenen Testflecken auf dem Papier ausschnitten, jeweils zusammendrückten und zusammen mit Spektral-Kohle in grosse Kohle-Elektroden gaben. Es wurde abgefunkt, und wir erhielten bei einer Probe mit 100 µg Arsen zwei starke Linien bei:

1.) 2780,23 Å
2.) 2860,46 Å.

Bei geringeren Arsen-Mengen allerdings fiel der Nachweis negativ aus.

5. Ergebnisse der Versuche mit Arsen.

Bei Proben mit Arsenmengen von 100 µg und 50 µg, im starksauren Milieu mit DÄ-DDTC ausgeschüttelt, fanden wir jeweils 2 Spektral-Linien. Bei Versuchen mit der Testflecken-Methode, wobei wir den ausgeschnittenen Testflecken anschliessend in eine Elektrode gaben und abfunkten, erhielten wir bei 100 µg Arsen zwei Linien.

D. Z u s a m m e n f a s s u n g .

Es stellte sich in dieser Arbeit das Problem, ein für die forensische Beurteilung eindeutiges Verfahren zum Nachweis von Quecksilber und Arsen im Urin nach Vergiftungen mit diesen Stoffen zu entwickeln.

Zunächst mussten die Quecksilber- und Arsenwerte ermittelt werden, die physiologischerweise sowie bei der Therapie mit Quecksilber- und Arsenpräparaten und bei Vergiftungen mit den beiden Metallen im Harn zu erwarten sind. Es galt, eine Methode zur Anreicherung dieser Metalle zu finden, sowie ein Extraktionsverfahren zur quantitativen Abtrennung von Fremdsubstanz. Das extrahierte Quecksilber bzw. Arsen sollte sodann spektrographisch untersucht werden.

Es wurden zunächst Extraktionsversuche für Quecksilber aus salzsauren Testlösungen angestellt unter Verwendung des Extraktionsmittels Dithizon wie auch des von G. TÖLG angegebenen Diäthylammonium-diäthyldithiocarbamidat (DÄ-DDTC). An die Extraktion schloss sich der spektrographische Nachweis an. Die unterste Nachweisgrenze lag bei 10 µg Quecksilber im starksauren Milieu mit DÄ-DDTC.

Bei Extraktionsversuchen aus schwefelsauren Testlösungen konnten wir mit Dithizon und p_H4 nur noch 200 µg Quecksilber nachweisen; bei Extraktionsversuchen aus salpetersauren Testlösungen lag die unterste Nachweisgrenze bei 25 µg Quecksilber mit Dithizon und p_H4, sowie DÄ-DDTC und p_H5.

Schliesslich reicherten wir in mehreren Versuchen nach der Methode von BARDACH das Quecksilber nach Zusatz zu Urin an, stellten ein stark salzsaures Milieu her und extrahierten mit DÄ-DDTC. Wir konnten hier die Grenze für den spektrographischen Nachweis am weitesten, nämlich auf 10 µg Quecksilber, senken.

Auch bei den Arsen-Versuchen stellten wir zunächst Extraktionsversuche aus salzsauren Testlösungen an. Die unterste Nachweis-

grenze lag bei 50 µg Arsen im starksauren Milieu mit DÄ-DDTC.

Bei Versuchen aus schwefel- bzw. salpetersauren Testlösungen und Extraktion mit DÄ-DDTC fanden wir keine Spektrallinien.

Wir sahen also, dass Arsenversuche mit Veraschung des Harns wenig erfolgversprechend sein würden.
So wählten wir dann die Testfleckenmethode von P. SEIFERT zur Anreicherung des Arsens. Die erhaltenen Testflecken schnitten wir aus und gaben sie mit Kohle in Elektroden, die wir im Spektrographen abfunkten. Unsere Nachweisgrenze lag hier bei 100 µg Arsen.

E. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s .

1. Analytical Methods Committee.

The determination of small amounts of arsenic in organic matter.
Analyst 85,629 (1960).

2. Arnold, W.

Fall einer Vergiftung durch metallisches Quecksilber.
Dtsch. Gesundh. Wes. 1958, 1345.

3. Baader, E. W.

Berufskrankheiten.
Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, 1960.

4. Bang.

Biochem. Zeitschr. 165, 369 u. 376 (1925).
Zit. P. Seifert, Dtsch. med. Wschr. 1954, 1122.

5. Balbo, W.

Über den Arsengehalt in Blut, Urin, Faeces, Haaren bei einer Gruppe von Arbeitern.
Acta med. leg. (Liège) 10,235 (1957).

6. Bardach, A.

Über die Grundwirkung des Quecksilbers als antisyphilitisches Arzneimittel.
Edler u. Schmid, Wien, 1835.

7. Bauer, H.J.

Arsenbestimmungen in Leichenteilen und Leichenaschen.

Archiv f. Toxikol. 19, 396 (1962).

8. Beck, H. U.

Beitrag zur Quecksilbertherapie von chronischen Stauungszuständen.
Münchn. Med. Wschr., 1956., 238.

9. Billeter, O. u. Marfurt, E.

Helv. chim. acta 6 (1923).
Zit. P. Seifert, Dtsch. med. Wschr. 1954, 1122.

10. Buchanan, W. D.

Toxicity of Arsenic Compounds.
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York (1962)

11. Chaumont, A. J., Weil, E. u. Jenny, G.

Das Risiko einer Quecksilber-Vergiftung in Thermometerfabriken.
Arch. Mal. prof. 21, 439 (1960).
Ref. in Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 51, 681, (1961).

12. Enneking, J. H. J. u. Peters, H. J.

Nefrotisch syndrom na langduring gebriuk van kwik-bevattende zalf. De kwikuitscheiding met BAL en N-acetyl-dl-penicillamine.
Ned. T. Gneesk. 108, 251, (1964).

13. Evans, D. M.

Mercury Poisoning
Brit. med. J. 1962, 1458-1459.

14. Ganassini.

Zit. A. O. Gettler u. S. Kaye: J. Lab. & clin. Med. 35, 146 (1950).

15. Gaultier, M.

L'intoxikation arsenicale aigue et son traitement.
Rev. Practicien, 1952, 1465.
Ref. in Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med., 43, 120, (1954/55).

16. Geldmacher-v.Mallinckrodt, M., Opitz, O. u. Blanz, W.

Der spektrographische Thalliumnachweis in Harn und Leber.
In Vorbereitung.

17. Gettler, A. O. u. Kaye, S.

Simple and rapid analytical method for determination of Hg, Bi, Sb and As in biological material.
J. Lab. & clin. Med. 35, 146 (1950).

18. Gutzeit, G.

Eine Methode zum Nachweis von Arsen.
Helv. 12, 720 (1929).

19. Herbst, A. Olischer, R.-M., Wiechert, P. u. Klöcking, H.-P.

Quecksilberaufnahme bei den mit einer Quecksilber-Schmierkur behandelten Patienten und deren nichtbehandelten Mitpatienten.
Archiv. f. Toxikol. 20, 179, (1963).

20. Hilger, A.

Die chemische Emissionsspektralanalyse.
Band 2, Leipzig, 1933.

21. Iwantscheff, G.

Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse.
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1958.

22. Koelsch, F.

Die meldepflichtigen Berufskrankheiten.
Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, 1952.

23. Krais, W.

Kann metallisches Quecksilber vom Magen- Darmkanal aus zur Vergiftung führen?
Archiv. f. Toxikol. 15, 202, (1954).

24. Leonard, J., Goldwater, Kleinfeld, M. and Berger, A. R.

Mercury exposure in a university laboratory.
Arch. Industr. Health, 13, (1956).

25. Machata, G. u. Neuninger, H.

Schnellverfahren zur Ermittlung von Metallgiften.
Archiv f. Toxikol. 17, 41, (1958).

26. Marsh, J.

Ann. 23, 207, (1837).
Zit. P. Seifert, Dtsch. med. Wschr. 1954, 1122.

27. Massmann, W. u. Sprecher, D.

Die toxikologische Analyse des Quecksilbers.
Archiv f. Toxikol. 16, 264, (1957).

28. Mayers, M. E.

Occupational arsenic poisoning.
Arch. of Industr. Hyg. 9, 384, (1954).
Ref. in Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 44, 645, (1956).

29. Michon, R.

Dosage de l'arsenic dans les viscères humains et en particulier dans les cheveux après activation par la pile atomique avec la technique des entraîneurs.
Ann. Méd. lég. etc. 34, 92, (1954).

Ref. in Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 44, 300, (1955/56).

30. Moeschlin, S.

Klinik und Therapie der Vergiftungen.
G. Thieme Verlag, Stuttgart (1964).

31. Moureau, P.

BAL et Médecine Légale.
Ann. Méd. lég. etc. 33, 240, (1953).
Ref. in Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 43, 606, (1953).

32. Müller, B.

Gerichtl. Medizin, S. 633.
Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1953.

33. Paulus, W.

Quantitativer Organ- Arsenbefund und forensische Bedeutung.
Beiträge zur gerichtlichen Medizin, 19, 120, 1952.

34. Preussner, S., Klöcking, H. P. und Bast, G.

Chronisch schleichende Quecksilber-Vergiftung in der zahnärztlichen Praxis.
Archiv f. Toxikol., 20, 12-20 (1962).

35. Probst, R.

Eine Bestimmungsmethode des Quecksilbers mittels des Flammenbogens.
Arch. exp. Pathol. 169, 118 (1933).

36. Rengei, B.

Schnelle Arsenbestimmung in Haar und Nagel.
Ref. in Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 47, 609 (1958).

37. Roth, F.

Arsen-Leber-Tumoren.
Zeitschrift für Krebsforschung 61, 468 (1957).

38. Sanger-Black.

Zit. nach Autenrieth-Keller:
Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in Chemischen und Pharmazeutischen Laboratorien, 8. Aufl. S.255, Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff (1951).

39. Seifert, P.

Eine Testfleckenmethode zur Bestimmung kleinster Arsenmengen im biologischen Material.
Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Path. Pharmak. 214, 121 (1952).

40. Seifert, P. u. Neudert, H.

Zur Frage der gewerblichen Quecksilbervergiftung.
Zbl. Arbeitsmedizin u. Arbeitsschutz 4, 129 (1954).

41. Smales, A. A. and Pate, B. D.

The determination of submicrogram quantities of arsenic by radioactivation.
Analyst 77, 196.

42. Taschen, B. u. Stiller, R.

Nierenerkrankungen durch quecksilberhaltige Arzneimittel.
Med. Klinik 50, 1018 (1955).

43. Tölg, G.

Qualitativer Trennungsgang für Kationen durch Ausschütteln.
Zeitschr. f. analytische Chemie 190, 161 (1962).

44. Warkany, U. and Hubbart, D. M.

Amer. J. Dis. Child., 81 (1951).

45. Watrous, R. M. and McCaughey, M. B.

Occupational exposure to arsenic in manufacture of arsphenamine and related compounds.
Indust. Med. 14, 639.

Zum Schluss der Arbeit erlaube ich mir, Herrn Professor Dr. Dr. E. Weinig für die Überlassung des Themas meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Privatdozentin Dr. Dr. M. Geldmacher-v.Mallinckrodt für die zahlreichen Anregungen und für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Für die tatkräftige Unterstützung bei den praktischen Versuchen sei Herrn Oberpräparator O. Opitz herzlich gedankt.

L e b e n s l a u f .

Am 22. 5. 1933 wurde ich, Eberhard v o n R o e s g e n, als Sohn des Forstmeisters Max von Roesgen und seiner Ehefrau Adda, geb. Schütz in Montabaur, Westerwald geboren. Ich besuchte die dortige Volksschule und bis 1951 das Gymnasium. Dann wechselte ich auf das Internat und Realgymnasium St. Goarshausen am Rhein über, wo ich 1955 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommer 1955 begann ich das Studium der Medizin in Innsbruck. Nach jeweils einem med. Semester dort, in Wien und in Heidelberg studierte ich ein Semester Soziologie und musste dann wegen Krankheit mein Studium ein Jahr unterbrechen. Danach setzte ich das Medizinstudium in München fort, wo ich 1960 das Physikum ablegte. Nach einem weiteren Semester in München, einem Semester in Erlangen und drei Semestern in Köln hörte ich das letzte klinische Semester wieder in Erlangen, wo ich im März 1964 das med. Staatsexamen abschloss.
Seit 1962 bin ich verheiratet und habe ein Kind.
Vom Frühjahr 1964 an bin ich am Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik der Universität Erlangen-Nürnberg als Medizinalassistent tätig. Dort arbeitete ich auch an meiner Dissertation.

Buchdruck und Fotodruck: Ludwig Müller, Erlangen, Fahrstraße 5